

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/055799 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 33/149, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13448

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-391215  
2001 年 12 月 25 日 (25.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯部 安秀 (ISOBE, Yasuhide) [JP/JP]; 〒417-0044 静岡県 富士市 高嶺町 10-17 Shizuoka (JP). 黒木 正勝

(KUROKI, Masakatsu) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県 富士市 中丸 519-1 コーポ中丸 201 号 Shizuoka (JP). 鬼塚 賢三 (ONIZUKA, Kenzo) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県 富士市 中丸 140-1 旭化成大志寮 225 号室 Shizuoka (JP). 新納 英明 (NIIRO, Hideaki) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県 富士市 中丸 140-1 旭化成大志寮 524 号室 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 12 番 3 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

[続葉有]

(54) Title: INORGANIC POROUS FINE PARTICLES

(54) 発明の名称: 無機多孔性微粒子

(57) Abstract: A sol of a porous material which has a small particle diameter, is inorganic, and has an even pore diameter; a method of synthesizing the sol; a use of the sol, especially an ink-jet recording medium excellent in ink absorption, transparency, water resistance, and light resistance; and a coating fluid for ink-jet recording media. The sol contains an inorganic porous material which has an average particle diameter as measured by the dynamic light scattering method of 10 to 400 nm and an average primary-particle aspect ratio of 2 or higher, has mesopores extending in the lengthwise direction, and contains substantially no secondary aggregate particles.

(57) 要約:

本発明は、粒子径が小さく、無機質で細孔径の均一な多孔性物質のゾルおよびその合成方法を提供すること。また、それを用いた用途、特に、インク吸収性、透明性、耐水性、耐光性に優れたインクジェット記録媒体、及び、インクジェット記録媒体塗工液を提供することを課題とする。本発明は、動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径が 10～400 nm で、一次粒子の平均アスペクト比が 2 以上であり、長手方向にメソ孔が伸長している、実質的に二次凝集していない無機多孔性物質を含むゾルに関する。



WO 03/055799 A1



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 無機多孔性微粒子

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、微粒、無機質の多孔性物質のゾル、その合成法、用途および、それを用いたインクジェット方式の印刷、記録に使用されるインクジェット記録用の紙、シート、フィルム、布等のインクジェット記録媒体、その製造に使用されるインクジェット記録媒体塗工液に関する。

## &lt;背景技術&gt;

無機微粒子を応用した技術は、電子材料などの機能向上のみならず、省エネ、環境保護などの点からも注目をあびている技術である。

無機微粒子は、主に気相法や液相法で作られ、アエロジルやコロイダルシリカ、などの酸化物や金コロイドなどの金属微粒子が知られている。その多くは、粒子内部に細孔を持たない緻密な粒子である。一方、無機の非晶質多孔性物質としては、粒子間のすき間に細孔を持つシリカゲルやアルミナゲルなどのゲル状物、非晶質活性炭などがあるが、概して粒子径が大きい。

特公平4-70255号公報などには多孔質球状シリカ微粒子が開示されているが、細孔径が小さく不規則な細孔形状のものである。Chem. Lett., (2000)1044やStu. Sur. Sci. Catal., 129(2000)37、特開2000-109312号公報などには、テンプレートを使用して合成した無機の多孔性微粒子が示されているが、いずれも沈殿が得られており、微粒子が分散したゾルは得られていない。特開平11-100208号公報には、アスペクト比が大きな棒状メソポーラス粉体が開示されているが、カチオン性界面活性剤と金属珪酸塩、酸を用いていることから沈殿が生じ、微粒子が分散したゾルは得られていない。USP6096469には、テンプレートを用いて合成した多孔体のゾルについて記載されているが、実施例ではテンプレートが除去されておらず、多孔体のゾルは実現されていない。

W002/00550 には、多孔性の微粒子ゾルが開示されているが、これにはアスペクト比、凝集の程度が記載されていない。

インクジェット記録方式は、記録時の騒音が少なく、カラー化が容易であること、高速記録が可能であることから広い分野で利用が進められている。しかし、一般の印刷に使用される上質紙等はインク吸収性、乾燥性が劣り、解像度などの画質も劣るためにこれらを改善した専用紙の提案がなされており、インクの発色性や再現性を高めるために無定形シリカを始めとする種々の無機顔料類を塗布した記録用紙が開示されている。(特開昭 5 5 - 5 1 5 8 3 号公報、特開昭 5 6 - 1 4 8 5 8 5 号公報等) しかし、近年のインクジェットプリンター性能の進歩に伴い記録媒体側にも更なる性能の向上が要求され前記の技術のみでは必ずしも満足のゆく性能が得られなくなっている。特に、銀塩写真並の高画質を得るために記録媒体の単位面積当たりのインク吐出量が増加することによるインク吸収性の不足、滲みの発生が上げられる。さらには、銀塩写真に匹敵する高画質、色濃度発現のためにインク吸収層の透明性も要求されている。

特開平 1 0 - 1 6 3 7 9 には、アスペクト比の高い無機微粒子を用いたインクジェット用紙が開示されているが、これは平板上の無孔性の微粒子を用いたもので多孔性のものに比べインク吸収性が劣る傾向にある。特開平 1 0 - 3 2 9 4 0 6、特開平 1 0 - 1 6 6 7 1 5 には、数珠上に連結したシリカ粒子を用いた記録シートが開示されているが、ここで用いられているシリカ粒子は無孔性のため多孔性のものに比べインク吸収性が劣る傾向にある。

本発明は、粒子径が小さく、無機質で細孔径の均一な多孔性物質とそのゾルおよびその合成方法を提供するものである。また、それを用いた用途、特に、インク吸収性、透明性、耐水性、耐光性に優れたインクジェット記録媒体、及び、インクジェット記録媒体塗工液を提供するものである。

#### <発明の開示>

即ち、本発明は以下のとおりである。

(1) 動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径が 1 0 ~ 4 0 0 n m で、

一次粒子の平均アスペクト比が2以上であり、均一な直径を持つメソ孔を有し、実質的に二次凝集していない無機多孔性物質を含むゾル。

(2) 該メソ孔が長手方向に伸長している (1) に記載のゾル。

(3) 動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径  $D_L$  から求めた換算比表面積  $S_L$  と B E T 法による粒子の窒素吸着比表面積  $S_B$  との差  $S_B - S_L$  が  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である無機多孔性物質を含む (1) または (2) に記載のゾル。

(4) 平均アスペクト比が5以上である (1) ~ (3) のいずれかに記載のゾル。

(5) 無機多孔性物質が酸化ケイ素からなる (1) ~ (4) のいずれかに記載のゾル。

(6) 無機多孔性物質がアルミニウムを含む (5) に記載のゾル。

(7) 該メソ孔の平均直径が  $6 \text{ nm}$  から  $18 \text{ nm}$  である (1) ~ (6) のいずれかに記載のゾル。

(8) 該無機多孔性物質に有機鎖を含む化合物が結合している (1) ~ (7) のいずれかに記載のゾル。

(9) 該有機鎖を含む化合物がシランカップリング剤である (8) に記載のゾル。

(10) 該シランカップリング剤が第四級アンモニウム基および／またはアミノ基を含む (9) に記載のゾル。

(11) 該無機多孔性物質が数珠状に連結および／または分岐したものを含む (1) ~ (10) のいずれかに記載のゾル。

(12) (1) ~ (11) のいずれかに記載のゾルから溶媒を除去して得られる多孔性物質。

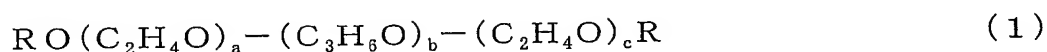
(13) 金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと溶媒を混合し金属酸化物／テンプレート複合体の分散体を製造する工程と、該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる無機多孔性物質を含むゾルの製造方法であって、該混合工程において金属源のテンプレート溶液への添加またはテンプレート溶液の金属源への添加が行われ、その添加時間が3分以上である無機多孔性物質を含むゾルの製造方法。

(14) 添加時間が5分以上である (13) に記載の製造方法。

(15) 該金属源が活性シリカである(13)または(14)に記載の製造方法。

(16) 該テンプレートが非イオン性界面活性剤である請求項(13)～(15)のいずれかに記載の製造方法。

(17) 該テンプレートが下記構造式(1)で示される非イオン性界面活性剤であり、テンプレートの重量に対する溶媒の重量比(溶媒/テンプレート)が10～1000の範囲で金属源とテンプレートと溶媒を混合させる(16)に記載の製造方法。



(但し、a および c はそれぞれ10～110を、b は30～70を、R は水素原子または炭素数1～12のアルキル基をしめす)

(18) 該金属源としての活性シリカの $\text{SiO}_2$ 換算重量に対するテンプレートの重量比(テンプレート/ $\text{SiO}_2$ )が0.01～30の範囲である(13)～(17)のいずれかに記載の製造方法。

(19) アルミン酸アルカリを添加する工程をさらに含む(13)～(18)のいずれかに記載の製造方法。

(20) 金属酸化物および/またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと溶媒を混合した後に、アルカリを加えpHを7～1.0に調整する工程を含む(13)～(19)のいずれかに記載の製造方法。

(21) 該除去工程を限外ろ過により行う(13)～(20)のいずれかに記載の製造方法。

(22) 限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる(21)に記載の製造方法。

(23) シランカップリング剤を加え、その後pHを等電点付近に調整しゲル化させることにより該除去工程を行い、該除去工程後にpHを等電点から離し分散させる(13)～(20)のいずれかに記載の製造方法。

(24) 該除去工程において、ゾルをテンプレートのミセル形成温度以下に冷却する(13)～(23)のいずれかに記載の製造方法。

(25) 該除去工程後、蒸留により濃縮する工程を含む(13)～(24)のいずれかに記載の製造方法。

(26) 金属酸化物／テンプレート複合体から除去したテンプレートを再利用する(13)～(25)のいずれかに記載の製造方法。

(27) テンプレートの再利用に、金属酸化物／テンプレート複合体から除去したテンプレートを含んだ溶液をミセル形成温度以上に加熱し、限外ろ過によりテンプレートを濃縮する工程を含んだ(26)に記載の製造方法。

(28) 該再利用時における該限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる(27)に記載の製造方法。

(29) 支持体と、支持体上に設けられた1層以上のインク吸収層とからなり、該インク吸収層の少なくとも1層が、(12)に記載の多孔性物質を含むインクジェット記録媒体。

(30) (1)～(11)のいずれかに記載のゾルを含むインクジェット記録媒体用塗工液。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明は、動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径が10～400 nmで、一次粒子の平均アスペクト比が2以上であり、長手方向にメソ孔が伸長している、実質的に二次凝集していない無機多孔性物質を含むゾルに関する。

本発明におけるメソ孔とは2～50 nmの細孔を指し、長手方向とは一次粒子の平均粒子直径と平均粒子長さのうち、大きな値の方向を意味する。本発明における二次凝集とは一次粒子同士が連結および／または強く凝集したものであり、容易に一次粒子に分散することができない状態のものである。二次凝集の有無は、十分に希釈したゾルを噴霧し、電子顕微鏡観察により判断することができる。一次粒子個数／全粒子個数が0.5以上であれば、実質的に二次凝集していないと言うことができる。

本発明における多孔性とは、窒素吸着法により細孔が測定されることを意味し、その細孔容積が、好ましくは0.1 ml/g以上、より好ましくは0.5 ml/g以上であることを意味する。多孔性物質の平均細孔直径（直径を単に径という

ことがある。)は、限定されないが、好ましくは6 nm以上で、より好ましくは6 ~ 30 nmで、さらに好ましくは6 ~ 18 nmである。用いる用途にもよるが、細孔径が大きいとサイズが大きい物質も容易に細孔内にはいることができ、拡散も速いため好ましい。細孔が小さいと空気中の水分等が細孔を閉塞し細孔内への物質の流入が遮られる場合があり好ましくない。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インク中の色素を化学的に保持／安定化するために色素の大きさに近い6 ~ 18 nmの平均細孔径が好ましく、耐光性に優れたインク吸収層が得られる。均一な細孔径を持つとは、窒素吸着等温線より求めた細孔径および全細孔容積（窒素吸着法で測定可能な細孔径が50 nm以下の細孔量）において平均細孔径の±50%の範囲に全細孔容量の50%以上が含まれる多孔性物質を指す。また、TEM観察によっても細孔が均一であることを確認できる。

本発明の多孔性物質の動的光散乱法によって測定される平均粒子直径（直径を単に径ということがある。）は、好ましくは10 ~ 400 nmで、より好ましくは10 ~ 300 nmで、さらに好ましくは10 ~ 200 nmである。多孔性物質を、溶剤やバインダーに分散した場合、粒子径が200 nm以下であるとより透明な物が得られる。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、透明性が高いことから発色性が良く色濃度の高い印刷物が得られる。200 nmより大きいと透明性が低下し、400 nmより大きいとゾルの濃度が高くなったとき沈降しやすくなり、用途によっては好ましくない。

本発明における平均アスペクト比とは、一次粒子の平均粒子直径と平均粒子長さのうち、大きな値を小さな値で除した値のことを意味する。一次粒子の平均粒子直径と平均粒子長さは電子顕微鏡観察によって容易に求めることができる。用いる用途にもよるが、一次粒子の平均アスペクト比が2以上である粒子は、平均アスペクト比が2より小さい粒子だけからなる粒子に比して、ミクロ的には粒子の充填が粗になるため、多量の物質を容易に保持することができ、拡散も速いため好ましい。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インクの浸透がより向上する。平均アスペクト比は2以上であれば制限はないが、



5以上であるとインク吸収性、光沢性で好ましい。形状は繊維状、針状、棒状、板状、円筒状等いずれでも良いが、インク吸収性の点からは針状、棒状のものが好ましい。

動的光散乱法によって測定される平均粒子径 $D_L$  (nm) から計算される換算比表面積 $S_L$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) は、多孔性物質の粒子が球状であると仮定し、 $S_L = 6 \times 10^3 / (\text{密度} (\text{g}/\text{cm}^3) \times D_L)$  により求められる。この値と、BET法による窒素吸着比表面積 $S_B$  との差 $S_B - S_L$  が $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であるということは、多孔性物質の粒子がきわめて多孔性であることを示している。この値が小さいと物質を内部に吸収する能力が小さくなり、たとえばインク吸収層として用いた場合、インク吸収量が少なくなる。 $S_B - S_L$  は、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましい。この値が大きいと、ハンドリング性が悪くなることがある。

本発明の多孔性物質には、有機鎖を含む化合物を結合させることができる。有機鎖を含む化合物としては、シランカップリング剤や有機カチオン性ポリマー等を挙げることもできる。

シランカップリング剤を添加することで、有機媒体との結合や密着性を向上させることができる。また、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れた粒子を得ることができる。さらに、酸性にしたりカチオン性物質や有機溶剤を添加したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

用いるシランカップリング剤は、下記一般式(2)で表されるものが好ましい。



式中、Xは炭素原子数1～12の炭化水素基、第四級アンモニウム基および／またはアミノ基で置換されている炭素原子数1～12の炭化水素基、若しくは第四級アンモニウム基および／またはアミノ基で置換されていてもよい炭素原子数1～12の炭化水素基が単数又は複数の窒素原子で連結された基を示し、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素基を示し、nは1～3の整数である。

ここで、Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ベ

ンジル基等が挙げられ、好ましくは炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基が良く、メチル基、エチル基が最も好ましい。

また、X のうち、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が特に好ましい。

更に、X のうち、第四級アンモニウム基および／またはアミノ基で置換されている炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基の具体例としてはアミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノイソプロピル基、アミノブチル基、アミノイソブチル基、アミノシクロヘキシル基、アミノベンジル基等が挙げられ、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノシクロヘキシル基、アミノベンジル基が特に好ましい。

また、X のうち、第四級アンモニウム基および／またはアミノ基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基が単数または複数の窒素原子で連結された基において、基中の炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基は上記と同じである。また、これらの第四級アンモニウム基および／またはアミノ基で置換されていてもよい炭化水素基を連結する窒素原子は、好ましくは 1 ～ 4 個が良い。

上記一般式 (2) で表される化合物の具体例としては、例えば、メチルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルジメチルエトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシラン、3- (N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ) -プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、アミノエチルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、3- [2- (2-アミノエチルアミノエチルアミノ) プロピル] トリメトキシシラン、等を例示することができる。

シランカップリング剤の添加量としては、シランカップリング剤／多孔性物質の重量比として好ましくは 0.002 ～ 2、より好ましくは 0.01 ～ 0.7 で

ある。シランカップリング剤が窒素原子を含む場合、処理後の多孔性物質乾燥重量中に占める窒素原子の重量割合(以下、含有率と言う)として0.1~10%、より好ましくは0.3~6%が良い。含有率が低すぎると本発明の効果を得ることが難しくなる場合がある。含有率が10%を超えると作業性その他工業化適正に欠けることがある。

シランカップリング剤による処理方法としては、多孔性物質を含むゾルに直接添加しても良いし、あらかじめ有機溶媒に分散させ、水および触媒の存在下で加水分解した後に添加しても良い。処理条件としては、室温~含水分散液の沸点以下の温度で、数分~数日間処理することが好ましく、より好ましくは25℃~55℃で2分~5時間である。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が用いられる。有機溶媒の量としては特に限定されないが、好ましくは有機溶媒/シランカップリング剤の重量比として1~500、より好ましくは5~50である。

触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸やアンモニア、アミン、アルカリ金属水酸化物などの塩基性を示す化合物が用いられる。

上記シランカップリング剤の加水分解に必要な水の量は、シランカップリング剤を構成するSi-OR基1モル当たり0.5~50モル、好ましくは1~25モルとなるような量であることが望ましい。また触媒は、シランカップリング剤1モル当たり、0.01~1モル、好ましくは0.05~0.8モルとなるように添加されていることが望ましい。

上記シランカップリング剤の加水分解は、通常、常圧下で、使用する溶媒の沸

点以下の温度、好ましくは沸点より 5 ～ 10 °C 程度低い温度で行われるが、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器を用いる場合には、この温度よりもさらに高い温度で行うこともできる。

また、有機カチオン性ポリマーを本発明の多孔性物質に結合させると、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、記録後の耐水性、滲み耐性が向上する。有機カチオン性ポリマーは従来インクジェット記録媒体に用いられる公知の有機カチオン性ポリマーの中から任意に選択して使用することができる。

本発明において有機カチオン性ポリマーとしては、好ましくは第四級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第四級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または該モノマーと共重合し得る 1 または 2 以上の他のモノマーとの共重合体であり、特に好ましいものは、重量平均分子量が 2000 ～ 10 万のものである。

多孔性物質に対する有機カチオン性ポリマーの重量比（有機カチオン性ポリマー／多孔性物質）は 1 / 99 以上 99 / 1 以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、10 / 90 以上 90 / 10 以下の範囲である。

本発明の多孔性物質には、含水酸化アルミニウム、含水酸化ジルコニウム、含水酸化錫等の含水金属酸化物や塩基性塩化アルミニウム等の塩基性金属塩化物を添加することができる。上記化合物を添加することで、酸性にしたりカチオン性物質や有機溶剤を添加したり、濃縮したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

多孔性物質に対する上記化合物の重量比（上記化合物／多孔性物質）は 1 / 99 以上 50 / 50 以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、5 / 95 以上 30 / 70 以下の範囲である。

多孔性物質のゼータ電位は +10 mV 以上または -10 mV 以下が好ましい。粒子のゼータ電位が上記範囲外であると、粒子間の電氣的反発が小さくなることによって分散性が悪くなり、沈降や凝集等を起こしやすくなる。ゼータ電位は pH によっても変化する。金属源や溶媒により異なるが、シランカップリング剤等による表面改質を利用したり pH を制御することで、電荷を有する添加剤を加え

でも安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

正のゼータ電位を有する多孔性物質と負のゼータ電位を有する多孔性物質を混合することで、多孔性物質が数珠状に連結および／または分岐したものを得ることができる。用いる用途にもよるが、数珠状に連結および／または分岐した形状の粒子は、ミクロ的には粒子の充填が粗になるため、多量の物質を容易に保持することができ、拡散も速いため好ましい。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インクの浸透がより向上する。

以下に、例を挙げて説明する。アミノ基を有するシランカップリング剤の表面改質により正のゼータ電位を有する多孔性物質の酸性水溶液に、負のゼータ電位を有する多孔性物質の酸性水溶液を攪拌しながらゆっくりと添加する。負のゼータ電位を有する多孔性物質／正のゼータ電位を有する多孔性物質の重量比として好ましくは0.001～0.2であり、より好ましくは0.01～0.05である。重量比が0.2以上であると凝集や沈殿が生じ、好ましくない場合がある。

本発明の多孔性物質にはカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物を添加することができる。カルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物を添加することでも、多孔性物質が数珠状に連結および／または分岐したものを得ることができる。前述の効果の他、詳細は明らかでないがインク中の色素の分解等を抑えて耐光性が向上することがある。

例えば、金属源としてシリカを選んだ場合、カルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物は、水溶液として添加することが好ましい。添加されるカルシウム塩、マグネシウム塩又はそれらの混合物の量としては、 $\text{SiO}_2$ に対して $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ またはこの両者として重量比で1500ppm以上が好ましく、より好ましくは1500～8500ppmである。また、この添加は攪拌下に行うのが良く、混合温度及び時間には特に制限はないが、2～50℃で5～30分程度が好ましい。

加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩の例としては、カルシウム又はマグネシウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等の無機酸塩、有機酸塩が挙げられる。これら

カルシウム塩とマグネシウム塩は混合して用いても良い。加えられるこれらの塩の濃度としては特に制限はなく、2～20重量%程度でよい。このカルシウム塩、マグネシウム塩等と共にカルシウム及びマグネシウム以外の多価金属成分が上記シリカのコロイド水溶液に含まれていると、更に好ましく製造することができる。このカルシウム及びマグネシウム以外の多価金属の例としては、バリウム、亜鉛、チタン、ストロンチウム、鉄、ニッケル、コバルト等の2価、3価又は4価の金属が挙げられる。これら多価金属成分の量としては、加えられるカルシウム塩、マグネシウム塩等の量をCaO、MgO等の量に換算した時、これらのCaO、MgO等に対し多価金属酸化物として10～80重量%程度が好ましい。

本発明の多孔性物質には、ナトリウム、カリウム又はそれらの混合物をできる限り含有していないことが望ましい場合がある。用いる用途にもよるが、高温で用いたときに細孔量が低下したり、細孔径が変化したりする場合がある。

例えば、多孔性物質がシリカである場合、含有されるナトリウム、カリウム又はそれらの混合物の量としては、SiO<sub>2</sub>に対してナトリウム、カリウムまたはこの両者として重量比1000ppm以下が好ましい。より好ましくは200ppm以下である。含有されるナトリウム、カリウムの例としては、金属もしくはナトリウム又はカリウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物、弗化物、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等の無機酸塩、有機酸塩が挙げられる。

本発明におけるゾルとは、液体を分散媒とし、本発明の多孔性物質が分散体であるコロイド溶液である。分散媒としては、沈殿を生じないものであれば何でもよい。好ましくは、水、アルコール類、グリコール類、ケトン類、アミド類のうちの1種類あるいは2種類以上の混合溶媒を用いる。有機溶媒は用途により変更することができる。塗膜の乾燥速度を速める場合は、アルコール類やケトン類などの水よりも蒸発潜熱の低いものが好ましい。ここでいう蒸発潜熱とは、気化するときに溶媒が吸収するエネルギー量をいい、蒸発潜熱が低いとは、溶媒が気化しやすいことを言う。アルコール類としては、エタノールやメタノール等の低級アルコールが好ましく、ケトン類ではエチルメチルケトンが好ましい。また、塗

膜の平滑さを求める場合は、沸点が100度以上の高沸点溶媒が好ましく、特にエチレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジメチルアセトアミド、キシレン、n-ブタノール、メチレンイソブチルケトンが好ましい。

また、粒子の凝集を防ぐためゾルにNaOH等のアルカリ金属水酸化物、有機性塩基やNH<sub>4</sub>OH、低分子ポリビニルアルコール（以下低分子PVAと称す）、界面活性剤等の安定化剤を含んでいるのが好ましい。特に好ましくは、アルカリ金属水酸化物、NH<sub>4</sub>OHや有機性塩基である。安定化剤をゾルに添加した場合、多孔性物質が沈殿、ゲル化等せずに長期にわたり安定でいられるため好ましい。添加する安定化剤の量として安定化剤／多孔性物質の重量比として好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.15$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.10$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 0.05$ である。安定化剤が $1 \times 10^{-4}$ 以下だと、多孔性物質の電荷反発が不十分となり、長期安定性は保ちにくい。また、安定化剤が0.15以上だと必要以上の電解質が多くなりゲル化しやすくなるため、あまり好ましくない。

ゾルの粘度を調整するため粘度調整剤を含んでも良い。粘度調整剤とは、粘度を変化させる物質を意味する。粘度調整剤としてはナトリウム塩やアンモニウム塩等が好ましい。特に好ましくはNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl、NH<sub>3</sub>HCO<sub>3</sub>のうちいずれか1つ以上から選ばれるものである。添加する粘度調整剤の量として粘度調整剤／多孔性物質の重量比として好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 0.03$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.01$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ である。粘度調整剤が $5 \times 10^{-5}$ 以下だと、粘度変化の効果は少なく、粘度調整剤が0.03以上だと必要以上の電解質が多くなりゾルの保存安定性を損なうこともあり好ましくない。

ゾルの濃度は、用途によって異なるが、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは5～30重量%である。濃度が低すぎると、経済的に不利となり、コーティング用などに用いる場合、乾燥しづらい等の欠点を持ち、輸送などの点からも好ましくない。濃度があまり高すぎると、粘度が高くなり、安定性が低下する可能性があり好ましくない。

本発明のゾルは、金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテン

プレートと水を混合し金属酸化物／テンプレート複合体のゾルを製造する工程と、該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる製造方法により作製されるのが好ましい。

本発明で用いられる金属源は金属酸化物および／またはその前駆体であり、金属種としては、ケイ素、2族のマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、3族のアルミニウム、ガリウム、希土類等、4族のチタン、ジルコニウム等、5族のリン、バナジウム、7族のマンガン、テルル等、8族の鉄、コバルト等が挙げられる。前駆体としては、これら金属の硝酸塩、塩酸塩等の無機塩、酢酸塩、ナフテン酸塩等の有機酸塩、アルキルアルミニウム等の有機金属塩、アルコキシド、水酸化物が挙げられるが、後述する合成方法によって合成できるものであればこれに限定されるものではない。もちろん、これらを単独あるいは併用して用いても良い。

金属としてケイ素を選んだ場合、前駆体としては縮合や重合を繰り返して最終的にシリカになるものを用いることができ、好ましくはテトラエトキシシランやメチルトリエトキシシラン、ジメチルトリエトキシシラン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン等のアルコキシドや活性シリカを単独または併用して用いることができる。活性シリカは安価で安全性が高いため、特に好ましい。本発明で用いる活性シリカは、水ガラスから有機溶剤で抽出したり、水ガラスをイオン交換したりするなどして調製することができる。たとえば水ガラスをH<sup>+</sup>型カチオン交換体と接触させて調製する場合、Naが少なく安価であるため3号水ガラスを用いるのが工業的に好ましい。カチオン交換体としては、たとえばスルホン化ポリスチレンジビニルベンゼン系の強酸性交換樹脂（例えばローム&ハース社製、アンバーライトIR-120B）等が好ましいが、特にこれに限定されるものではない。また、活性シリカを調整する際に、水ガラスにアルミン酸アルカリを加えることもできる。得られるシリカとアルミナの混合物を用いることで、濃度を高くしても沈殿することなく製造することが可能になる。アルミン酸アルカリの添加量は、シリカとアルミナの混合物のSi/Al元素比が200～1500が好ましい。さらに好ましくは、300～1000の範囲である。Si/Al



元素比が 1 5 0 0 より大きいと、濃度を高くした時に沈殿が起きやすくなる。S i / A 1 元素比が 2 0 0 より小さいと、テンプレートを除いたときに、細孔が形成されない場合がある。

用いるアルミン酸アルカリとしては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸リチウム、アルミン酸第一アンモニウム、アルミン酸グアニジンなどを用いることができるが、アルミン酸ナトリウムが好ましい。アルミン酸ナトリウム中の N a / A 1 元素比は 1 . 0 ~ 3 . 0 が好ましい。

本発明で用いるテンプレートとしては、四級アンモニウム系などのカチオン性、アニオン性、非イオン性、両性界面活性剤やドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミンやアミンオキサイドなどの中性テンプレート等何でもよいが、好ましくは旭電化製のアデカプルロニック L ・ P ・ F ・ R シリーズのようなトリブロック系や旭電化製のアデカ P E G シリーズのようなポリエチレングリコール、アデカプロニック T R シリーズのようなエチレンジアミンベース型などのような非イオン性界面活性剤を用いることができる。

非イオン性界面活性剤としては、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{R}$  (但し、a および c はそれぞれ 1 0 ~ 1 1 0 を、b は 3 0 ~ 7 0 を、R は水素原子または炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基をしめす) で表されるエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドからなるトリブロック系の非イオン性界面活性剤を使用可能である。特に、構造式  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$  (但し、a および c はそれぞれ 1 0 ~ 1 1 0 を、b は 3 0 ~ 7 0 をしめす) で示されるもの、あるいは構造式  $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (但し、R は炭素数 1 2 ~ 2 0 のアルキル基を、n は 2 ~ 3 0 を示す) で示されるものが好ましい。具体的には、旭電化製プルロニック P 1 0 3 ( $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{60}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{H}$ )、P 1 2 3 ( $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{70}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ )、P 8 5 等やポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等を挙げることができる。

細孔径を変化させるために、有機助剤として、炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族炭化水

素、炭素数5～20の脂環式炭化水素、炭素数3～16の脂肪族炭化水素およびこれらのアミンならびにハロゲン置換体、たとえば、トルエン、トリメチルベンゼン、トリイソプロピルベンゼン等を加えることができる。

以下に、本発明の製造方法を説明する。

金属源とテンプレートの反応は、たとえば、金属源を溶媒に溶解あるいは分散したものと、テンプレートを溶媒に溶解あるいは分散したものを攪拌混合したのち行なわせることができるが、これに限定されるものではない。溶媒としては、水あるいは水と有機溶剤の混合溶媒のいずれを用いてもよいが、有機溶剤としては、アルコール類が好ましい。アルコール類としては、エタノールやメタノール等の低級アルコールが好ましい。

これらの反応に用いられる組成は、テンプレートと金属源、溶媒により異なるが、凝集や沈殿等が生じ、粒子径が大きくなる範囲を選ぶことが必要である。また、粒子の凝集や沈殿を防ぐためにNaOH等のアルカリや低分子PVA等の安定化剤を加えてもよい。また、凝集や沈殿を起こさない範囲であれば溶媒中にpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、表面張力調整剤、湿潤剤、及び防錆剤を加えてもよい。

例えば、金属源として活性シリカを、テンプレートとしてプルロニックP123を、溶媒として水を用いる場合は、次のような組成を用いることができる。P123/SiO<sub>2</sub>の重量比として、好ましくは0.01～30、より好ましくは0.1～5の範囲が用いられる。有機助剤/P123の重量比は、好ましくは0.02～100、より好ましくは0.05～35である。反応時の水/P123の重量比としては、好ましくは10～1000、より好ましくは20～500の範囲が用いられる。安定化剤として、NaOHをNaOH/SiO<sub>2</sub>の重量比として $1 \times 10^{-4}$ ～0.15の範囲で加えてもよい。プルロニックP103を用いる場合も、同様の組成を用いることができる。

金属源やテンプレート、溶媒の混合は、好ましくは0～80℃、より好ましくは0～40℃で攪拌しながらおこなう。

本発明における添加時間とは、金属源のテンプレート溶液への添加またはテン

プレート溶液の金属源への添加の、開始から終了までに要する時間を意味する。

添加時間は好ましくは3分以上、より好ましくは5分以上である。添加時間が3分未満であると、一次粒子の平均アスペクト比が2未満になり、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、インク吸収量が少なくなる場合がある。

添加時間は金属源またはテンプレート溶液の添加速度により制御することができる。添加速度は、実質的に一定であれば、一次粒子の平均アスペクト比や平均粒子径の再現性が良いため好ましいが、必ずしも一定である必要はない。

反応は常温でも容易に進行するが、必要に応じて100℃までの加温下で行なうこともできる。しかし、100℃以上の水熱反応のような条件は不要である。

反応時間としては0.5～100時間、好ましくは3～50時間の範囲が用いられる。反応時のpHは好ましくは3～12で、より好ましくは6～11、さらに好ましくは7～10の範囲である。例えば、金属としてケイ素を選んだ場合、pHを7～10に調整すると、反応時間を短縮することができる場合がある。pHの制御のためにNaOH、アンモニアなどのアルカリや塩酸、酢酸、硫酸などの酸を加えてもよい。

多孔性物質のゾルを製造する際、アルミン酸アルカリを添加することもできるが、その時期は、複合体の形成前後、テンプレートを除去した後のいずれでも構わない。

複合体がケイ素を含む場合、アルミン酸アルカリを添加することで、酸性にしたりカチオン性物質を添加したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

用いるアルミン酸アルカリとしては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸リチウム、アルミン酸第一アンモニウム、アルミン酸グアニジンなどを用いることができるが、アルミン酸ナトリウムが好ましい。アルミン酸ナトリウム中のNa/A1元素比は1.0～3.0が好ましい。

以下に、テンプレート除去後にアルミン酸アルカリ溶液を添加する場合を例に説明する。アルミン酸アルカリ溶液の添加は、0～80℃、好ましくは5～40℃

で攪拌しながらおこなう。添加するアルミン酸アルカリの濃度は特に限定されないが、0.5～40重量%で用いるのが好ましく、1～20重量%で用いるのがより好ましい。添加する量は、たとえば、多孔性物質のゾルがケイ素を含む場合、 $A1 / (Si + A1)$  の元素比として好ましくは0.003～0.1であり、より好ましくは0.005～0.05である。添加後、40～95℃で加熱するのが好ましく、60～80℃で加熱するのがより好ましい。

次に、テンプレートの除去方法について説明する。たとえば、得られた複合体を、濾過等により濾別し、水洗、乾燥し、ついで含有しているテンプレートを超臨界流体やアルコール等の溶剤との接触、あるいは焼成等の方法で除去することにより、多孔性物質を得てもよい。焼成温度は、テンプレートが消失する温度以上、概ね500℃以上で行なう。焼成時間は、温度との関係で適宜設定されるが、30分～6時間程度である。他の除去方法としては、溶剤と複合体を攪拌混合する方法や、複合体をカラム等に詰め溶剤を流通させる等の方法を取ることもできる。

また、得られた反応溶液にアルコール等の溶剤を加え複合体からテンプレートを除去する事により多孔性物質が得られる。この際、限外濾過装置を用いると、多孔性物質をゾルのまま取り扱うことができ好ましい。限外濾過は大気圧中以外にも加圧、減圧どちらで行ってもよい。限外濾過用の膜の材質としては、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリオレフィン、セルロースなどを用いることができ、その形状は、中空糸型や平膜型、スパイラル型、管型等のいずれでもかまわない。限外濾過膜の材質として、好ましくはPAN膜、セルロース膜、荷電化膜などの親水性膜である。

荷電膜には、正荷電膜、負荷電膜がある。正荷電膜としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリオレフィン等の有機重合体や無機物質に4級アンモニウム塩基等の正荷電基を導入した膜が挙げられ、負荷電膜としては、有機重合体や無機物質にカルボキシル基やスルホン酸基等の負荷電基を導入した膜が挙げられる。

限外濾過を行う際、粒子の凝集を防ぐためにNaOH等のアルカリや低分子P

VA等の安定化剤を加えても構わないし、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 等のナトリウム塩や $\text{NH}_3\text{HCO}_3$ といったアンモニウム塩等の粘度調整剤を加えてもよい。除去に用いる溶剤は、テンプレートを溶解するものであればよく、取り扱いが簡単な水やテンプレートの溶解力が高い有機溶媒であればよい。

テンプレートを除去するときのゾルのpHは7～12の範囲で行うのが好ましく、pH8～11で行うのがより好ましい。pHの制御のためにNaOH、アンモニアなどのアルカリや塩酸、酢酸、硫酸などの酸を加えてもよい。pHが高すぎると多孔性物質の構造を変化させる可能性があり、pHが低すぎると凝集する可能性があるため、あまり好ましくない。

除去温度はテンプレートのミセル形成温度以下に冷却するのが好ましい。ミセル形成温度以下に冷却することによりテンプレートが解離し、濾過膜を通りやすくなる。ここでいうミセル形成温度とは、任意の濃度において温度を上昇したときに、テンプレートが溶液中でミセルを形成し始める温度のことを意味する。実際には用いる溶剤やテンプレートにより異なるが、好ましくは60℃以下で、より好ましくは0～20℃である。あまり温度が低すぎると、溶剤が凍結し好ましくない。

多孔性物質が金属酸化物の場合、得られた反応溶液に前述のシランカップリング剤を添加すると、表面水酸基とシランカップリング剤が反応し、複合体からテンプレートが遊離する。等電点付近（等電点との差の絶対値が1.5以内のpH）にpHを調節すれば、粒子間の電氣的反発が小さくなり多孔性物質は凝集し、遠心分離や濾過等により簡便にテンプレートを除去できる。テンプレートを除去後、等電点より離れたpHに調節すると、実質的に二次凝集していない平均粒子径が10～400nmの多孔性物質が得られる。

除去されたテンプレートは溶剤を除くことで再利用することができる。焼却による除去に比べ、再利用することで工業的に原料費を抑えることができる。また、焼却による熱も発生せず、資源の無駄使いをしないので環境問題を解決するのに適している。再利用の方法として、テンプレートが分解しなければどのような方法でも構わないが、例えば、限外濾過等により除去されたテンプレート溶液をミ

セル形成温度以上に加熱し、分画分子量の小さな限外濾過膜を使用することにより濃縮して用いてもよい。このとき使用する限外濾過膜として、好ましくは親水性の膜である。また、蒸留により溶媒を取り除いてもよい。

ゾルを濃縮する方法として、例えば、ゾルの粘度が高い場合には限外濾過を用いるよりも蒸留が効率的で好ましい。蒸留は、沈殿もしくはゲル化しないのであればどの方法でも構わないが、ゾル安定性、蒸留効率の点から減圧蒸留が好ましい。蒸留を行うときの加熱温度の範囲としては20～100℃が好ましく、20～45℃であるのがより好ましい。濃縮の方法として、蒸発した溶媒に相当する量の多孔質物質ゾルを新たに添加し、常に液面を一定にしながら濃縮する方法を用いると液面近傍のゾルの乾固が抑えられるので、好ましい。例えば、ロータリーフィルター、ロータリーエバポレーター、薄膜蒸発装置等を用いることができる。蒸留法による濃縮は、それ単独で行ってもよいし、限外濾過と併用させても構わない。限外濾過と併用させる場合は、限外濾過を行う前および／または後に行っても構わないが、蒸発させる溶媒が少なくなるという利点から限外濾過後に行う方が好ましい。また、蒸留を行う前に、沈殿やゲル化を起こしにくくするために、安定化剤を添加したり、シランカップリング剤等で多孔性物質を処理することが好ましい。

ゾルから溶媒を除去し多孔性物質を得る方法としては、加熱乾燥や真空乾燥、スプレードライ、超臨界乾燥などの方法を用いることができる。

本発明の多孔性物質および／または多孔性物質のゾルは、用途に応じて様々な改質をしても良い。たとえば、白金やパラジウム等の金属を担持させたりしても良い。

多孔質物質のゾルに、コロイダルシリカ等、その他のシリカを混在させるとゾル中の固形分濃度を上げることができ好ましい。また、この混在させた液を塗膜したときに、単独で塗膜する場合に比べて膜厚、膜強度を向上させることができ、好ましい。

本発明の多孔性物質は細孔を有することから、内部に物質を吸収したり、包み込み保護したり、徐放したりする効果が期待できる。たとえば吸着ヒートポンプ

用の吸着剤、調湿剤、触媒、触媒担体、インク吸収剤、ドラッグデリバリーシステムなどに用いる医薬品担体、化粧品、食品、染料の担持剤などとして用いることができる。また微粒であることから透明性や平滑性等が必要な分野への応用も可能となる。例えばゴムや樹脂、紙用の充填剤、塗料の増粘剤、チキソトロピー剤、沈降防止剤、フィルムのアンチブロッキング剤などに用いることができる。さらに、透明で細孔を持ち密度が低いことから、低屈折率膜、反射防止膜、低誘電率膜、ハードコート膜、断熱材、遮音材などとして用いることもできる。特に、透明で平滑な膜を形成でき、細孔による物質の吸収効果を活かし、写真調インクジェット用記録媒体に好適に用いることができる。

以下に、インクジェット記録媒体として用いる場合について説明する。インクジェットに用いられるインクとしては、色素が染料や顔料のいずれでも良く、また、溶媒が水系や非水系のいずれであってもかまわない。

本発明においてインクジェット記録媒体は支持体と支持体上に設けられた少なくとも1層以上のインク吸収層により構成される。必要に応じてインク吸収層を2層以上設けることができる。このように、インク吸収層を多層化することにより表面に光沢性を付与する等の機能を各層に分担することができる。本発明の多孔性物質は少なくとも1層に含有される必要がある。

本発明の多孔性物質の含有量は特に限定されないが、該多孔性物質が含有される各々のインク吸収層に対して10～99重量%含有する事が好ましい。また、インク吸収層全体に対しては1～99重量%含有する事が好ましい。含有率が低いとインク吸収性が低下するため好ましくない。

本発明のインク吸収層には、上記多孔性物質のインク吸収性を損なわないバインダーとして有機バインダーを使用することができる。例えば、ポリビニルアルコール（以下PVAと称す）およびその誘導体、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルピロリドン類、ポリアセタール類、ポリウレタン類、ポリビニルブチラール類、ポリ（メタ）アクリル酸（エステル）類、ポリアミド類、ポリアクリルアミド類、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、天然高分子由来であるデンプン及びデンプン誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチル等のセルロ

ース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ラテックス、エマルジョン等が上げられる。ラテックスとしては、たとえば、酢酸ビニル重合体ラテックス、スチレンーイソプレン共重合体ラテックス、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体ラテックス、これら共重合体をカルボキシシル基等の官能基含有モノマーで変性した官能基変性重合体ラテックスなどが例示される。PVA誘導体としてはカチオン変成ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール等が例示される。もちろん、これらのバインダーを併用することもできる。

本発明に用いられる有機バインダーの含有量は特に限定されないが、たとえば、ポリビニルアルコールを用いる場合、多孔性物質100重量部に対して5～400重量部含有することが好ましく、5～100重量部含有することが特に好ましい。含有量が少ないと成膜性が低下し、多いとインク吸収性が低下するため好ましくない。

本発明においてはインク吸収層構成成分及び溶剤よりなるインクジェット記録媒体塗工液をも提供する。使用する溶剤は特に限定されないがアルコール、ケトン、エステル等の水溶性溶剤、及び／又は水が好ましく使用される。更に、該塗工液中には必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、流動調整剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、着色剤等を配合することができる。

本発明においてはインク吸収層の少なくとも1層がカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。カチオン性ポリマーを含有することにより印字部の耐水性が向上する。該カチオン性ポリマーとしてはカチオン性を示すものであれば特に限定されないが、第一アミン、第2アミン、第3アミン置換基及びこれらの塩、第4級アンモニウム塩置換基の少なくとも1種を含むものが好ましく用いられる。例えばジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体、アルキルアミン重合体、ポリアミンジシアン重合体、ポリアリルアミン塩酸塩などが上げられる。該カチオン性ポリマーの分子量は特に限定されないが重量平均分子量1,000～200,000の物が好ましく用いられる。



本発明においてインク吸収層の少なくとも1層が紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、一重項酸素クエンチャー、酸化防止剤を含有することが好ましい。該物質を含有することにより印字部の耐光性が向上する。紫外線吸収剤としては特に限定されないがベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等が好ましく用いられる。ヒンダードアミン系光安定剤としては特に限定されないがピペリジン環のN原子がN-R（Rは水素原子、アルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基、アルコキシル基、シクロヘキシル基、ベンジルオキシ基）であるものが好ましく用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては特に限定されないがアニリン誘導体、有機ニッケル系、スピロクロマン系、スピロインダン系が好ましく用いられる。酸化防止剤としては特に限定されないがフェノール系、ハイドロキノン系、有機イオウ系、リン系、アミン系が好ましく用いられる。

本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がアルカリ土類金属化合物を含有することが好ましい。アルカリ土類金属化合物を含有することにより耐光性が向上する。アルカリ土類金属化合物としてはマグネシウム、カルシウム、バリウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物が好ましく用いられる。アルカリ土類金属化合物をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。アルカリ土類金属化合物の使用量は無機多孔性物質100重量部に対して酸化物換算で0.5～20重量部が好ましい。

本発明においてインク吸収層の少なくとも1層が非イオン性系界面活性剤を含有することが好ましい。非イオン性系界面活性剤を含有することにより画質、耐光性が向上する。非イオン性系界面活性剤としては特に限定されないが高級アルコール、カルボン酸のエチレンオキシド付加物、エチレンオキシド-プロピレンオキサド共重合物が好ましく用いられ、エチレンオキシド-プロピレンオキサド共重合物がより好ましく用いられる。非イオン性系界面活性剤をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。

本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がアルコール化合物を含有することが好ましい。アルコール化合物を含有することにより画質、耐光性が向上する。アルコール化合物としては特に限定されないが脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール、水酸基含有オリゴマーが好ましく用いられ、多価アルコールがより好ましく用いられる。アルコール化合物をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。

本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がアルミナ水和物を含有することが好ましい。アルミナ水和物を含有することにより画質、耐水性が向上する。アルミナ水和物としては特に限定されず、ベーマイト構造、擬ベーマイト構造、非晶質構造のアルミナ水和物が用いられるが、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物が好ましく用いられる。

本発明においてインク吸収層の少なくとも1層がコロイダルシリカ及び／又は乾式シリカを含有することが好ましい。コロイダルシリカ及び／又は乾式シリカを含有することにより画質が向上し、光沢を付与することができる。コロイダルシリカとしては特に限定されず、通常のアニオン性のコロイダルシリカ、アルミニウムイオン等の多価金属化合物を反応するなどの方法で得られるカチオン性コロイダルシリカが用いられる。乾式シリカとしては特に限定されないが、四塩化ケイ素を水素及び酸素で燃焼して合成される気相法シリカが好ましく用いられる。

乾式法シリカはそのまま用いても良いし、表面をシランカップリング剤他で修飾した物でも良い。

本発明において最表層に光沢層を設けることができる。光沢層を設ける手段としては特に限定されないがコロイダルシリカ及び／又は乾式シリカ等の超微粒径顔料を含有させる方法、スーパーカレンダー法、グロスカレンダー法、キャスト法などが用いられる。

本発明において使用される支持体は特に限定されないが紙、ポリマーシート、ポリマーフィルム、布が好ましく用いられる。これらの支持体は必要に応じてコロナ放電等の表面処理をすることもできる。インク吸収層の厚みは特に限定され

ないが  $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、塗工量は  $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$  が好ましい。塗工液の塗工方法としては特に限定されないがブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー等が使用できる。

#### <実施例>

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

細孔分布、及び比表面積は、カンタクロム社製オートソープー1を用い、窒素により測定した。細孔分布は、BJH法により算出した。平均細孔直径はBJH法より求めた微分細孔分布曲線のメソポア領域のピークの値より算出した。比表面積はBET法により算出した。

動的光散乱法による平均粒子径及びゼータ電位は、大塚電子製レーザーゼータ電位計ELS-800により測定した。

粘度測定は、ブルックフィールド社製の粘度計LVDAI+、スピンドルは少量サンプル専用No. 21を使用し、温度25℃で測定した。

TEM写真は、日立製H-7100を用い撮影した。

コーティング膜は、多孔性物質：PVA-117（クラレ製）：PVA-R1130（クラレ製）＝100：10：20（固形分比）で作製した塗工液を、透明PETフィルム（東レ製、ルミラーQ80D）にコーティングして得た。

膜厚を測定する方法として、バーコーターを使用して膜を形成した後上下3cmを外した中心部をマイクロメーターを使用して10箇所測定し、平均して膜厚を出した。

膜強度を測定する手段として、鉛筆強度を用いた。すなわち、鉛筆強度試験（JIS K-5400）に準じて、鉛筆の芯で引掻いて被膜の破れを調べ、破れが認められた鉛筆の一段下位の鉛筆濃度記号（6B～9H）を鉛筆硬度とした。

印字特性の評価は上記コーティング膜に市販インクジェットプリンター（セイコー・エプソン製PM-800C）を用いてイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ印字を行ったものを用いた。インク吸収性は、印字後のしみ、及び印

字直後に印字部を白紙で押さえインク転写の程度により判定した。

○：良好、×：劣る

耐水性の評価は上記コーティング膜の印字部分に純水を1滴滴下し、乾燥後の滲み、流出の程度により判定した。

○：良好、△：やや良好、×：劣る

耐光性の評価は印字したコーティング膜にキセノンフェードオメーターC i - 3000F（東洋精機製）を用い、Sタイプポリシリケート内側フィルター、ソーダライム外側フィルター、温度24℃、湿度60%RH、放射照度0.80W/m<sup>2</sup>の条件で照射した。60時間照射前後の各色の光学濃度を測定し、濃度の変化率を求めた。光学濃度の測定は、反射濃度計（グレッグマクベス製、RD-918）を用いて行った。

○：良好、△：やや良好、×：劣る

以下の実施例のコーティング膜、ゾルの評価結果を表1、表2に示す。

#### [実施例1]

あらかじめH<sup>+</sup>型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、IR-120B）1000gを水1000gに分散したなかに、3号水ガラス（SiO<sub>2</sub>=29重量%、Na<sub>2</sub>O=9.5重量%）333.3gを水666.7gで希釈した溶液を加える。これを、十分攪拌した後、カチオン交換樹脂を濾別し活性シリカ水溶液2000gを得た。この活性シリカ水溶液のSiO<sub>2</sub>濃度は5.0重量%であった。

100gのプルロニックP123を水8700gに溶解させ、35℃湯浴中で攪拌しながら、上記の活性シリカ水溶液1200gを、一定の添加速度で10分で添加した。この混合物のpHは4.0であった。このときの、水/P123の重量比は98.4で、P123/SiO<sub>2</sub>の重量比は1.67である。この混合物を35℃で15分攪拌後、95℃で静置し24時間反応させた。

得られた反応液に添加後の水/エタノールが重量比で1/0.79、NaOH/SiO<sub>2</sub>が重量比で0.045/1になるようにエタノール、NaOH水溶液を

添加した。この溶液の pH は 9.0 であった。この溶液を限外濾過膜として PAN 膜 AHP-0013（旭化成社製）を用いてろ過を行い、非イオン性界面活性剤 P123 を取り除き、SiO<sub>2</sub> 濃度約 7.0 重量%の透明な多孔性物質のゾル（A）を得た。pH は 10.0 であり、ゼータ電位は -45 mV であった。このゾル（A）の粘度は 360 cP であった。

このゾル（A）中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は 200 nm で換算比表面積は 13.6 m<sup>2</sup>/g であった。ゾルを、105℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料の平均細孔直径は 10 nm、細孔容積は 1.11 ml/g であった。BET 法による窒素吸着比表面積は 540 m<sup>2</sup>/g であり、換算比表面積との差は 526.4 m<sup>2</sup>/g であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 30 nm、平均粒子長さ 200 nm で平均アスペクト比 6.7 の棒状粒子であった。

得られたゾル（A）をコーティング膜にしたところ、室温で約 10 分ほどで乾燥し、膜厚 18.0 ± 2.0 μm、鉛筆強度 HB の膜が得られた。

#### [実施例 2]

実施例 1 で得られた SiO<sub>2</sub> と P123 の混合物に 0.1 規定の NaOH 水溶液を添加し、pH を 9.5 に調整した。65℃で攪拌しながら 3 時間反応後、実施例 1 と同等の操作を行ったところ、ゾル（A）と同等のものが得られた。

#### [実施例 3]

実施例 1 で得られたゾル（A）100 g に 10 重量%の硝酸カルシウム水溶液 0.41 g を攪拌下に室温で加えた。30 分室温で攪拌した後の pH は 9.9 であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 30 nm、平均粒子長さ 200 nm の棒状粒子が平均 10 個程度数珠状に連結していた。得られたゾル（B）をコーティング膜にした。

#### [実施例 4]

実施例 1 で得られたゾル (A) 100 g に 10 重量%の塩化マグネシウム水溶液 0.99 g を攪拌下に室温で加えた。30 分室温で攪拌した後の pH は 9.8 であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 30 nm、平均粒子長さ 200 nm の棒状粒子が平均 10 個程度数珠状に連結していた。得られたゾル (C) をコーティング膜にした。

#### [実施例 5]

実施例 1 で得られたゾル (A) 100 g に 3- (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン 0.51 g を加えた。これを十分攪拌した後、6 規定の塩酸 1.36 g を加えた。一旦、ダマ状凝集物が生成するが、超音波分散機を用いて分散するとゾル (D) が得られた。pH は 2.1 であり、ゼータ電位は 34 mV であった。得られたゾル (D) をコーティング膜にした。

#### [実施例 6]

実施例 5 で得られたゾル (D) に 6 規定の水酸化ナトリウム溶液を加え、pH を 10.0 に調節した。

一旦、ダマ状凝集物が生成するが、超音波分散機を用いて分散するとゾル (E) が得られた。ゼータ電位は -45 mV であった。得られたゾル (E) をコーティング膜にした。

#### [実施例 7]

実施例 1 で得られたゾル (A) 100 g に 3- (N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ) -プロピルトリメトキシシラン塩酸塩の 40%メタノール溶液 2.14 g を加えた。これを十分攪拌した後、6 規定の塩酸 3.57 g を加えた。一旦、ダマ状凝集物が生成するが、超音波分散機を用いて分散するとゾル (F) が得られた。pH は 1.1 であり、ゼータ電位は 38 mV であった。得られたゾル (F) をコーティング膜にした。

#### [実施例 8]

実施例 5 で得られたゾル (D) 100 g に実施例 1 で得られたゾル (A) 3.0 g を攪拌しながらゆっくりと添加した。pH は 2.5 であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 30 nm、平均粒子長さ 200 nm の棒状粒子が平均 15 個程度数珠状に連結していた。得られたゾル (G) をコーティング膜にした。

#### [実施例 9]

実施例 5 で得られたゾル (D) 100 g に、カチオンポリマーとして 10 重量% の分子量約 40000 のジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合水溶液 7 g を攪拌下に室温で加えた。超音波分散機を用いて分散し、ゾル (H) を得た。pH は 2.2 であった。得られたゾル (H) をコーティング膜にした。

#### [実施例 10]

実施例 1 で得られたゾル (A) 100 g に浅田化学工業社製パオ # 3 S (塩基性塩化アルミニウム溶液) 6.1 g を攪拌下に室温で加えた。あらかじめ H<sup>+</sup>型にしておいたカチオン交換樹脂 (アンバーライト、IR-120B) を 10 g 加え、十分攪拌した後、カチオン交換樹脂を濾別した。pH は 3.0 であり、ゼータ電位は 36 mV であった。得られたゾル (I) をコーティング膜にした。

#### [実施例 11]

実施例 1 で得られたゾル (A) 200 g に、市販のコロイダルシリカ (日産化学社製、スノーテックス N) を 10 g 混合しゾル (J) を得た。得られたゾル (J) をコーティング膜にしたところ、室温で 10 分ほどで乾燥し、膜厚 18.0 ± 1.5 μm、鉛筆強度 H の膜が得られた。

#### [実施例 12]

実施例 1 で得られたゾル (A) にエチレングリコールを溶媒中に 10 % 含まれるように添加して、ゾル (K) を得た。この溶液の粘度は 450 cP であった。

このゾル (K) をコーティング膜にしたところ、室温で 120 分ほどで乾燥し、膜厚  $20.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 、鉛筆強度 HB の膜が得られた。

#### [実施例 13]

実施例 1 で得られたゾル (A) を 200 g (粘度 350 cP) に 10 重量%の  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を 2 g 添加し、約 10 分間攪拌しゾル (L) を得た。得られたゾル (L) の粘度は 10 cP であった。このゾル (L) をコーティング膜にしたところ、室温で 10 分ほどで乾燥し、膜厚  $17.0 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 、鉛筆強度 HB の膜が得られた。

#### [実施例 14]

実施例 1 で得られた反応溶液に、 $\text{NaOH}/\text{SiO}_2$  を重量比で 0.045 になるように  $\text{NaOH}$  水溶液を添加し、 $10^\circ\text{C}$  に冷却して限外濾過膜として AHP-1010 を用い、プルロニックの抽出を行ったところ、シリカ濃度 7.2 重量%のゾル (M) を得た。このとき使用した膜には若干詰りがみられた。

このゾル (M) 中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は 200 nm で換算比表面積は  $13.6 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。ゾルを、 $105^\circ\text{C}$  で乾燥し多孔性物質を得た。この試料の平均細孔直径は 10 nm、細孔容積は  $1.10 \text{ ml/g}$  であった。BET 法による窒素吸着比表面積は  $535 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、換算比表面積との差は  $521.4 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 30 nm、平均粒子長さ 200 nm で平均アスペクト比 6.7 の棒状粒子であった。

得られたゾル (M) をコーティング膜にしたところ、室温で 40 分ほどで乾燥し、膜厚  $18.0 \pm 2.0 \mu\text{m}$ 、鉛筆硬度 HB の膜が得られた。

#### [実施例 15]

AHP-1010 の代わりに PAN 膜 KCP-1010 (旭化成製) を使用した以外は実施例 14 と同様の方法で濾過を行ったところ、ゾル (A) と同等のも



のが得られた。このとき、界面活性剤による詰まりがほとんどなく迅速に濾過ができた。使用後に膜を洗浄したところ、洗浄後の透水量は使用前とほぼ変わらない位まで回復した。

#### [実施例 16]

実施例 1 で得られた反応溶液に、攪拌しながら 3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランを 17.4 g 添加した。混合物の pH は 8.5 であった。25℃で 1 時間攪拌すると、反応が進行して pH は 8.0 になり、凝集物が生じた。凝集物をろ過した後、凝集物の重量に対し 10 倍量の水を加え、分散した。再び凝集物を濾過した後、6 規定の塩酸を 26.5 g 加えた。超音波分散機を用いて分散し、実施例 5 で作製したゾル (D) とほぼ同等のものが得られた。

#### [実施例 17]

実施例 14 中の限外濾過工程で得られた濾液 35000 g (プルロニック P123 濃度 0.28%) をカチオン交換樹脂 (アンバーライト、IR-120B)、アニオン交換樹脂 (アンバーライト、IR-410) を加え、攪拌、濾別した。濾液を 60℃に加熱して、KCP-1010 を使用して、濃縮を行い 1.2 重量% プルロニック P123 水溶液を 8000 g 得た。このとき、濾液中のプルロニック P123 濃度は 0.01% であった。限外濾過にかかった時間は 100 分であった。このとき使用した KCP-1010 の洗浄後の透水量は使用前とほぼ変わらない位まで回復した。この濃縮液に 2 g のプルロニック P123 を溶解させた水溶液 800 g を加え、実施例 1 と同様の操作を行ったところ、実施例 1 で作製したゾル (A) とほぼ同等のものが得られた。

#### [実施例 18]

実施例 16 の濃縮工程において、KCP-1010 の代わりにセルロース膜 C030F (ナディア社製) を用いる以外は同様の方法でプルロニックの濃縮を行ったところ、抽出にかかる時間は約 70 分であった。また、洗浄後の透水量は使

用前とほぼ変わらない位まで回復した。

### [実施例 19]

実施例 5 で得られたゾル (D) 100 g を減圧蒸留したところ、 $\text{SiO}_2$  濃度が 14 重量%の透明な多孔性物質のゾル (N) を 50 g 得た。このゾルの粘度は 300 cP であった。このゾル (N) をコーティング膜にしたところ、室温で 40 分ほどで乾燥し、膜厚  $30.0 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 、鉛筆硬度 F の膜が得られた。

### [実施例 20]

あらかじめ  $\text{H}^+$  型にしておいたカチオン交換樹脂 (アンバーライト、IR-120B) 864 g を水 864 g に分散したなかに、3 号水ガラス ( $\text{SiO}_2 = 29$  重量%、 $\text{Na}_2\text{O} = 9.5$  重量%) 288 g とアルミン酸ナトリウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 54.9$  重量%) 0.228 g を水 576 g で希釈した溶液を加えた。これを、十分攪拌した後、カチオン交換樹脂を濾別し活性シリカ水溶液 1728 g を得た。この活性シリカ水溶液の  $\text{SiO}_2$  濃度は 5.0 重量%、 $\text{Si}/\text{Al}$  元素比は 450 であった。

104 g の旭電化社製プルロニック P123 を水 2296 g に溶解させ、35℃湯浴中で攪拌しながら、上記の活性シリカ水溶液 1600 g を一定の添加速度で、10 分で添加した。この混合物の pH は 3.5 であった。このときの、水/P123 の重量比は 38.5 で、P123/ $\text{SiO}_2$  の重量比は 1.3 である。この混合物を 35℃で 15 分攪拌後、95℃で静置し 24 時間反応させた。

この溶液から限外ろ過装置を使用して P123 を取り除き、 $\text{SiO}_2$  濃度約 7.3 重量%の多孔性物質のゾル (O) を得た。このゾル (O) 中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は 195 nm で換算比表面積は  $14 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。ゾルを、105℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料の平均細孔直径は 10 nm、細孔容積は  $1.06 \text{ ml/g}$  であった。BET 法による窒素吸着比表面積は  $590 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、換算比表面積との差は  $576 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 35 nm、

平均粒子長さ190nmで平均アスペクト比5.4の棒状粒子であった。

得られたゾル(O)をコーティング膜にした。

#### [実施例21]

実施例14において、反応液を25℃に保つこと以外は実施例14と同様の方法で抽出を行った。濾液中のP123濃度は0.1%であった。

#### [実施例22]

実施例14においてAHP-1010の代わりにポリスルホン膜SLP-1053(旭化成社製)を使用した以外は同様の方法でプルロニックの抽出を行った。AHP-1010と比較して流速は低下したが、抽出は可能であった。

#### [実施例23]

実施例14において、NaOHを添加せずにpH4.0のまま限外濾過を行った以外は同様の方法でプルロニックの抽出を行った。SiO<sub>2</sub>濃度2%まで濃縮したところで、流速が低下したが、抽出は可能であった。

#### [実施例24]

実施例17においてプルロニックの濃縮を液温25℃に保つ以外は同様の方法で行ったところ、濃縮液8000gのプルロニックP123濃度は0.30%であり、濾液27000gのプルロニックP123濃度は0.27%であった。

#### [実施例25]

実施例17においてプルロニックの濃縮をポリスルホン膜SLP-1053を使用したところ、濃縮に150分要した。洗浄後の透水量は使用前の90%であった。

#### [比較例1]

実施例 1 において、活性シリカ水溶液を添加時間 3 秒で添加すること以外は同様の方法で、シリカ濃度 7.2 重量%のゾル (P) を得た。この試料の一次粒子は電子顕微鏡写真から観察すると、平均粒子直径 30 nm、平均粒子長さ 50 nm で平均アスペクト比 1.7 の棒状粒子であった。得られたゾル (P) をコーティング膜にした。

表 1

	インク吸収性	耐水性	耐光性
実施例 1	○	×	△
実施例 3	○	×	○
実施例 4	○	×	○
実施例 5	○	○	△
実施例 6	○	△	△
実施例 7	○	○	△
実施例 8	○	○	△
実施例 9	○	○	△
実施例 10	○	○	△
実施例 20	○	×	△
比較例 1	×	×	×

表 2

	ゾル	粘度(cP)	乾燥速度(min)	膜厚( $\mu$ m)	鉛筆強度
実施例 1	(A)	360	10	18.0 $\pm$ 2.0	HB
実施例 11	(J)	350	10	18.0 $\pm$ 1.5	H
実施例 12	(K)	450	120	20.0 $\pm$ 0.5	HB
実施例 13	(L)	10	10	16.0 $\pm$ 1.5	HB
実施例 14	(M)	280	40	18.0 $\pm$ 2.0	HB
実施例 19	(N)	300	40	30.0 $\pm$ 2.0	F

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001 年 12 月 25 日出願の日本特許出願（特願 2001－391215）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明の多孔性物質は、細孔を有し微粒であることから、内部に物質を吸収したり、包み込み保護したり、徐放したりする効果が期待でき、さらに透明性や平滑性等が必要な分野への応用も可能となる。

本発明の多孔性物質は平均アスペクト比が大きく、ミクロ的には粒子の充填が粗になるため、多量の物質を容易に保持することができ、拡散も速い。

本発明の多孔性物質を製造する際にシランカップリング剤で処理することで、酸性状態にしたりカチオン性物質を添加しても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

本発明のインクジェット記録媒体はインク吸収性、透明性に優れた効果を有する。

## 請 求 の 範 囲

1. 動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径が10～400 nmで、一次粒子の平均アスペクト比が2以上であり、均一な直径を持つメソ孔を有し、実質的に二次凝集していない無機多孔性物質を含むゾル。

2. 該メソ孔が長手方向に伸長している請求の範囲第1項に記載のゾル。

3. 動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径 $D_L$ から求めた換算比表面積 $S_L$ とBET法による粒子の窒素吸着比表面積 $S_B$ との差 $S_B - S_L$ が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である無機多孔性物質を含む請求の範囲第1項または第2項に記載のゾル。

4. 平均アスペクト比が5以上である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のゾル。

5. 無機多孔性物質が酸化ケイ素からなる請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のゾル。

6. 無機多孔性物質がアルミニウムを含む請求の範囲第5項に記載のゾル。

7. 該メソ孔の平均直径が6 nmから18 nmである請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のゾル。

8. 該無機多孔性物質に有機鎖を含む化合物が結合している請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のゾル。

9. 該有機鎖を含む化合物がシランカップリング剤である請求の範囲第8項に記載のゾル。

10. 該シランカップリング剤が第四級アンモニウム基および／またはアミノ基を含む請求の範囲第9項に記載のゾル。

11. 該無機多孔性物質が数珠状に連結および／または分岐したものを含む請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載のゾル。

12. 請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載のゾルから溶媒を除去して得られる多孔性物質。

13. 金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと溶媒を混合し金属酸化物／テンプレート複合体の分散体を製造する工程と、該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる無機多孔性物質を含むゾルの製造方法であって、該混合工程において金属源のテンプレート溶液への添加またはテンプレート溶液の金属源への添加が行われ、その添加時間が3分以上である製造方法。

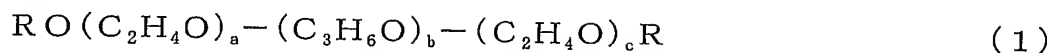
14. 添加時間が5分以上である請求の範囲第13項に記載の製造方法。

15. 該金属源が活性シリカである請求の範囲第13項または第14項に記載の製造方法。

16. 該テンプレートが非イオン性界面活性剤である請求の範囲第13項～第15項のいずれかに記載の製造方法。

17. 該テンプレートが下記構造式(1)で示される非イオン性界面活性剤であり、テンプレートの重量に対する溶媒の重量比(溶媒／テンプレート)が10～1000の範囲で金属源とテンプレートと溶媒を混合させる請求の範囲第

16項に記載の製造方法。



(但し、a および c はそれぞれ 10～110 を、b は 30～70 を、R は水素原子または炭素数 1～12 のアルキル基をしめす)

18. 該金属源としての活性シリカの  $\text{SiO}_2$  換算重量に対するテンプレートの重量比 (テンプレート/ $\text{SiO}_2$ ) が 0.01～30 の範囲である請求の範囲第13項～第17項のいずれかに記載の製造方法。

19. アルミン酸アルカリを添加する工程をさらに含む請求の範囲第13項～第18項のいずれかに記載の製造方法。

20. 金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと溶媒を混合した後に、アルカリを加え pH を 7～10 に調整する工程を含む請求の範囲第13項～第19項のいずれかに記載の製造方法。

21. 該除去工程を限外ろ過により行う請求の範囲第13項～第20項のいずれかに記載の製造方法。

22. 限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる請求の範囲第21項に記載の製造方法。

23. シランカップリング剤を加え、その後 pH を等電点付近に調整しゲル化させることにより該除去工程を行い、該除去工程後に pH を等電点から離し分散させる請求の範囲第13項～第20項のいずれかに記載の製造方法。

24. 該除去工程において、ゾルをテンプレートのミセル形成温度以下に冷却する請求の範囲第13項～第23項のいずれかに記載の製造方法。



25. 該除去工程後、蒸留により濃縮する工程を含む請求の範囲第13項～第24項のいずれかに記載の製造方法。

26. 金属酸化物／テンプレート複合体から除去したテンプレートを再利用する請求の範囲第13項～第25項のいずれかに記載の製造方法。

27. テンプレートの再利用に、金属酸化物／テンプレート複合体から除去したテンプレートを含んだ溶液をミセル形成温度以上に加熱し、限外ろ過によりテンプレートを濃縮する工程を含んだ請求の範囲第26項に記載の製造方法。

28. 該再利用における該限外ろ過のろ過膜に親水性膜を用いる請求の範囲第27項に記載の製造方法。

29. 支持体と、支持体上に設けられた1層以上のインク吸収層とからなり、該インク吸収層の少なくとも1層が、請求の範囲第12項に記載の多孔性物質を含むインクジェット記録媒体。

30. 請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載のゾルを含むインクジェット記録媒体用塗工液。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/149, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/12, 13/14, 37/00, 39/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-261326 A (Asahi Kasei Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Full text (Family: none)	13-22 1-12, 23-30
Y A	EP 1035073 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 13 September, 2000 (13.09.00), Full text & WO 99/26881 A1 Full text & CA 2310776 A & AU 1174499 A	13-22 1-12, 23-30
Y A	JP 2001-253162 A (Asahi Kasei Corp.), 18 September, 2001 (18.09.01), Full text (Family: none)	13-22 1-12, 23-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
03 April, 2003 (03.04.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13448

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 3-187914 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 August, 1991 (15.08.91), Full text (Family: none)	13-22 1-12,23-30
Y A	JP 4-77309 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 11 March, 1992 (11.03.92), Full text (Family: none)	13-22 1-12,23-30
Y A	JP 5-43217 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Full text (Family: none)	13-22 1-12,23-30
P,A	WO 02/00550 A1 (Asahi Kasei Corp.), 03 January, 2002 (03.01.02), Full text & AU 6633201 A	1-30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13448

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of claims 1-12, 29, and 30 relate to a sol having specific properties or an article obtained with the sol.

The subject matters of claims 13-28 relate to a process of producing a porous material.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest** ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B33/149, B41M5/00, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B33/12, 13/14, 37/00, 39/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-261326 A (旭化成株式会社) 2001. 09. 26, 全文参照 (ファミリーなし)	13-22 1-12, 23-30
Y A	EP 1035073 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2000. 09. 13, 全文参照 & WO 99/26881 A1 全文参照 & CA 2310776 A & AU 117 4499 A	13-22 1-12, 23-30
Y A	JP 2001-253162 A (旭化成株式会社) 2001. 09. 18, 全文参照 (ファミリーなし)	13-22 1-12, 23-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4 G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 3-187914 A (旭硝子株式会社)1991. 08. 15, 全文参照 (ファミリーなし)	13-22 1-12, 23-30
Y A	JP 4-77309 A (新日鐵化学株式会社)1992. 03. 11, 全文参照 (ファミリーなし)	13-22 1-12, 23-30
Y A	JP 5-43217 A (徳山曹達株式会社)1993. 02. 23, 全文参照 (ファミリーなし)	13-22 1-12, 23-30
P A	WO 02/00550 A1 (旭化成株式会社)2002. 01. 03, 全文参照& AU 663320 1 A	1-30

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-12、29、30に記載された発明は特定の物性を有するゾル、又は該ゾルから得られる物に係る発明である。  
請求の範囲13-28に記載された発明は、多孔性物質を作製する方法に関する発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。